

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 juillet 2002 (18.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/055596 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08K 9/04,
9/06, C09C 3/08, 3/12

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB02/00900

(22) Date de dépôt international :
10 janvier 2002 (10.01.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/00365 12 janvier 2001 (12.01.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : OMYA
AG [CH/CH]; Baslerstrasse 42, CH-4665 Oftringen (CH).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : HOP-
PLER, Hans, Ulrich [CH/CH]; Eggasse 23, CH-4852
Rothrist (CH). OCHSNER, Edwin [CH/CH]; Kührainweg
18, CH-4803 Vordemwald (CH). FREY, Daniel [CH/CH];
Panoramastrasse 14, CH-5745 Safenwil (CH).

(74) Mandataire : RICHEBOURG, Michel; Cabinet Michel
Richebourg, "Le Clos du Golf", 69, rue Saint-Simon, 42000
Saint-Etienne (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,

HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative à l'identité de l'inventeur (règle 4.17.i) pour la
désignation suivante US
- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii) pour la désignation suivante US
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation
suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US
seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.



WO 02/055596 A1

(54) Title: METHOD FOR TREATING A MINERAL FILLER WITH A POLYDIALKYLSILOXANE AND A FATTY ACID,
RESULTING HYDROPHOBIC FILLERS AND USES THEREOF IN POLYMERS FOR BREATHABLE FILMS

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT D'UNE CHARGE MINERALE PAR UN POLYDIALKYLSILOXANE ET UN
ACIDE GRAS, CHARGES HYDROPHOBES AINSI OBTENUES, ET LEURS APPLICATIONS DANS DES POLYMERES
POUR FILMS "RESPIRABLES"

(57) Abstract: The invention concerns a method for treating a mineral filler with a polydialkylsiloxane and a fatty acid, the resulting
hydrophobic fillers and uses thereof in polymers for making films, in particular breathable films.

(57) Abrégé : L'invention concerne une procédé de traitement d'une charge minérale par un polydialkylsiloxane et un acide gras,
les charges hydrophobes ainsi obtenues, et leurs applications dans des polymères pour la fabrication de films et notamment de films
"respirables".

PROCEDE DE TRAITEMENT D'UNE CHARGE MINERALE PAR UN
POLYDIALKYL SILOXANE ET UN ACIDE GRAS, CHARGES HYDROPHOBES
AINSI OBTENUES, ET LEURS APPLICATIONS DANS DES POLYMERES POUR
FILMS « RESPIRABLES »

5

La présente invention concerne le secteur technique des charges minérales traitées, notamment des carbonates traités, notamment des carbonates de calcium, et leurs applications dans l'industrie.

10

Plus particulièrement, l'invention concerne le traitement de telles charges en vue de les rendre hydrophobes et de les incorporer dans des polymères, par exemple pour la fabrication de films, notamment de films « respirables », eux mêmes incorporés par exemple dans des articles tels que des couches-culottes et produits analogues.

15

Pour réaliser des applications industrielles dans les domaines ci-dessus, il est nécessaire de produire des charges minérales, notamment des carbonates de calcium, présentant une excellente hydrophobicité et une excellente répulsion de l'eau et des fluides aqueux, et que l'on puisse mélanger ou « compounder » dans des polymères appropriés, généralement des polyoléfines ou des mélanges ou combinaisons de

20

polyoléfines.

Les films dits « respirables » sont bien connus de l'homme du métier dans les applications précitées, ainsi que les propriétés que l'on exige d'eux.

25

On sait notamment qu'ils doivent encore présenter une très bonne caractéristique de transmission de la vapeur d'eau (ce qui correspond à leur caractéristique dite de film « respirable »). On pense que la charge incorporée contribue, lors d'un étirage notamment uni- ou biaxial, à la création de micropores qui augmente cette

30

caractéristique de « respirabilité ». La charge revêt donc une importance primordiale dans le produit final obtenu, et ses propriétés.

35

Dans cette optique, le rapport d'aspect (« aspect ratio ») de la particule de charge doit être proche de 1 (rapport longueur / diamètre moyen). La charge ne doit pas contenir de particules grossières, notamment de dimension supérieure à 10 micromètres

environ, avec une « coupe supérieure » (« top cut ») en granulométrie inférieure à 10 micromètres, et la charge ne doit contenir qu'une faible proportion de particules de diamètre équivalent sphérique inférieur à 0,5 micromètre, c'est-à-dire que la surface spécifique BET de la charge doit être inférieure à 6 m²/g.

5

Naturellement, les traitements envisagés doivent être compatibles avec les réglementations en vigueur.

10

Il faut encore, dans la quasi-totalité des applications visées par ce genre de produits, que la charge incorporée ne nuise pas à l'aptitude du film plastique à être étiré ou orienté uni - ou bi - axialement. Il faut également, pour ne pas créer de problèmes prévisibles de dosage lors de l'incorporation au polymère, que les propriétés d'écoulement de la charge soient bonnes. Il faut encore naturellement que la charge puisse se mélanger facilement avec le polymère, et se disperse uniformément dans la

15

matrice polymère, faute de quoi le film final serait non homogène. Durant l'incorporation au polymère, la charge traitée ne doit pas dégager de substances gazeuses, qui se traduiraient dans le film par des zones troubles et mécaniquement non homogènes.

20

Il faut encore que le traitement n'affecte pas l'uniformité de la couleur du film obtenu c'est-à-dire permette d'obtenir un film sans moucheture.

On voit que les problèmes et exigences liées au traitement de telles charges sont nombreux et complexes, et quelquefois contradictoires.

25

On connaît, dans le domaine considéré, des carbonates de calcium traités par l'acide stéarique. On citera par exemple R. Rothon, « Particulate-Filled Polymer Composites », Longman, Harlow, 1995, ch. 4.

30

On connaît également des charges traitées par des silanes (E.P. Plueddemann, Silane coupling agents, Plenum Press, New York, 1982).

On connaît aussi des charges traitées par des organopolysiloxanes avec des liaisons H-SiO- (brevet EP 0 257 423) mais qui ne permettent pas d'obtenir des charges

utilisables dans le domaine des films dits respirables.

On connaît encore des charges traitées par l'acide stéarique puis un siloxane, mais dans des applications totalement différentes.

5

Cependant, les traitement actuels au silane donnent lieu à des dégagements de méthanol.

10

Ainsi, l'article « NMR Spectroscopic Investigations on the hydrolysis of functional trialcoxysilanes » publié dans Zeitung für Naturforschung, 54b, 155 - 164 (1999) décrit un dégagement de méthanol.

15

Le brevet WO 99/61521 décrit un carbonate traité en surface pour obtenir une meilleure hydrophobicité. Le traitement emploie l'acide stéarique, comme dans le brevet WO 99/28050.

20

Le brevet WO 96/26240 décrit des charges ignifugées suite à un traitement par un acide gras seul ou par un acide gras et par un dérivé de siloxane. L'application visée se trouve dans le domaine où les polymères doivent avoir la propriété d'ininflammabilité.

25

Le brevet JP 57 182 364 décrit des charges utilisées comme revêtements de façade pour matériaux de construction, ledit revêtement étant étanche à l'eau, et comportant à la fois une résine synthétique et une charge traitée par un agent hydrofuge. Les résines sont des dérivés d'acétate de vinyle ou des copolymères acrylates - acétate de vinyle, qui ne sont pas aptes à être orientés uni - axialement ou biaxialement, et qui ne sont pas destinés à des films respirables. La charge peut présenter une granulométrie très importante, jusqu'à 100 micromètres. Le traitement exemplifié est donné pour l'acide stéarique et de la méthylcellulose, sur une résine acrylique.

30

On connaît encore le brevet WO 98/29481 qui décrit des films respirables (« breathable films ») et qui incorpore comme charge un carbonate de calcium. On pourra se référer à ce document en ce qui concerne les généralités relatives aux caractéristiques des films dits respirables. En ce qui concerne la charge, le brevet indique seulement qu'elle peut être traitée par un acide gras, comme l'acide stéarique

ou béhenique, « afin de faciliter l'écoulement en vrac et la dispersion dans la matrice de polymère ».

5 Le brevet JP 52 39377 décrit l'emploi de stéarine pour préparer des charges, mais afin d'obtenir de meilleurs propriétés physiques de la matrice de résine.

Le brevet WO 00/12434 décrit l'utilisation d'un dessicant, notamment de CaO, pour préparer des charges permettant d'obtenir des films respirables convenables pour l'utilisateur.

10

L'art antérieur consacré aux films respirables a donc employé un traitement par l'acide stéarique ou par des produits dessicants du type CaO. L'acide stéarique a aussi été employé pour traiter des charges, mais dans des applications totalement différentes. On a aussi employé une association d'acide gras et de silane.

15

Aucune tendance ne se dégage donc de l'art antérieur, sauf le traitement d'une charge par le seul acide gras ou par l'association d'acide gras et de silane pour former un « revêtement ».

20

Il existe donc une recherche constante, et donc un besoin important et reconnu, pour l'amélioration des films respirables, et notamment l'obtention de films sans moucheture et sans espaces vides ainsi que pour l'amélioration de la charge traitée que ces films contiennent.

25

L'invention concerne un procédé pour traiter les charges minérales afin de leur conférer un caractère hydrophobe les rendant aptes à être incorporées dans des polymères au moyen desquels on produit les films dits « respirables », notamment des films de polyoléfine(s), caractérisé en ce que l'on effectue un traitement de surface de la charge, en deux étapes, la première étape (prétraitement) comprenant un traitement par au moins un polydialkylsiloxane et la seconde étape comprenant un traitement par au moins un acide gras comportant plus de 10 atomes de carbone, les deux étapes pouvant être conduites simultanément.

30

L'invention concerne donc un procédé de traitement de charges minérales tel que

décrit ci-dessus, qui combine de manière surprenante tout d'abord un prétraitement par un polydialkylsiloxane puis un traitement par un acide gras comme l'acide stéarique.

5 La combinaison de ces deux traitements, et dans cet ordre, conduit à un ensemble particulier de propriétés, tel que démontré ci-dessous, avec un effet de synergie entre les deux agents de traitement.

En pratique, on ajoutera le polydialkylsiloxane en premier lieu puis l'acide gras immédiatement ensuite.

10

On pourra cependant dans certains cas effectuer les deux ajouts simultanément, mais en prenant garde de s'assurer que l'acide gras ne vienne jamais en contact en premier avec la charge.

15 De manière générale, on préférera opérer en deux étapes nettement distinctes, c'est-à-dire l'ajout de polydialkylsiloxane puis l'ajout d'acide gras.

20 Dans toute la suite de la présente demande, la Demanderesse entend donc par traitement en deux étapes, un traitement où l'addition des deux composés s'effectue soit en deux étapes séparées dans le temps, même avec un intervalle de temps court, soit de manière sensiblement simultanée à condition que l'acide gras ne vienne pas en contact avec la charge avant le polydialkylsiloxane.

25 Plus particulièrement, l'invention s'applique parfaitement au carbonate de calcium naturel tel que le marbre et la calcite ou leur mélange.

30 L'invention s'applique cependant aussi à des charges telles que carbonate de calcium précipité, talc, kaolin, hydroxyde de magnésium, diverses charges de type argile, silice, alumine, sulfate de baryum, mica, oxyde ou hydroxyde de calcium, oxydes d'aluminium, leurs mélanges et analogues.

Par contre, la craie ne donne pas de bons résultats, ce qui indique bien que la probabilité de réussite de l'invention n'était absolument pas acquise.

Selon un mode de réalisation préféré, on utilise un polydialkylsiloxane de formule :
 $(R)_3-Si-O-[(R)_2-Si-O-]_n-Si-(R)_3$ dont le groupement alkyl R est en C1 - C4.

5 De manière particulièrement préférée, on utilise un polydiméthylsiloxane (PDMS),
pour lequel le groupement R est le radical méthyle.

Selon un mode de réalisation préféré, on utilisera un polydiméthylsiloxane de viscosité
cinématique comprise entre 50 et 100 000 centiStockes (cSt), de préférence entre
300 cSt et 5 000 cSt, très préférentiellement autour de 1 000 cSt.

10

On obtient la meilleure hydrophobicité entre environ 700 cSt et 1 300 cSt.

15

Comme acide gras, on pourra utiliser tout acide gras ayant plus de 10 atomes de
carbone, et de manière tout à fait préférée l'acide stéarique, l'acide palmitique, l'acide
béhénique ou leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré, et naturellement non limitatif, la mise en oeuvre
du procédé selon l'invention est effectuée comme suit :

20

- on utilise un mélangeur à haute vitesse, dans lequel on place la charge broyée,

- on ajoute le polydialkylsiloxane à une température de l'ordre de 100°C, durant
5 minutes, et au terme de ces 5 minutes,

25

- on ajoute l'acide gras.

30

On remarque à ce propos que le polydialkylsiloxane présente l'avantage de conférer
des propriétés non-collantes au mélange, qui n'adhère pas aux parois du mélangeur
(mais qui adhère lorsque l'on n'emploie pas de polydialkylsiloxane).

Le procédé ci dessus est applicable de manière préférée au marbre ou à la calcite ou
leurs mélanges comme charge, au polydiméthylsiloxane comme polydialkylsiloxane,
et à la stéarine (mélange d'environ 65 % d'acide stéarique et 35 % d'acide palmitique)
comme acide gras ayant plus de 10 atomes de carbone.

Selon encore un mode de réalisation préféré, on utilisera de 100 à 2 000 ppm de polydialkylsiloxane en poids de charge sèche, de préférence de 200 à 1 000, et de manière tout à fait préférée autour de 500.

- 5 Selon encore un mode de réalisation préféré, on utilisera de 0,6 % à 1,4 % d'acide gras par poids sec de charge sèche, de préférence de 0,8 % à 1,2 %.

L'invention concerne également les charges ci-dessus caractérisées en ce qu'elles ont été traitées par le procédé selon l'invention.

10

L'invention concerne plus particulièrement les charges de ce type, caractérisées en ce qu'elles présentent une coulabilité forte, une surface spécifique BET comprise entre 2 et 6 m²/g et une coupe supérieure (« top cut ») en granulométrie inférieure à 10 micromètres, et préférentiellement inférieure à 8 micromètres.

15

Par charge présentant une coulabilité forte, la Demanderesse entend une charge dont le rapport d'angle d'inclinaison R (rapport entre l'angle d'inclinaison de la charge traitée sur l'angle d'inclinaison de la charge non traitée) déterminé selon la méthode ci-après, appelée « méthode du tas », est inférieur ou égal à 0,98.

20

En pratique, la détermination d'un angle d'inclinaison représentatif de la coulabilité d'une poudre s'effectue par la pesée de 150 grammes de poudre introduite dans un chargeur vibrant de 45 cm de long. Par une vibration constante du chargeur réglée au niveau 8, la poudre est transportée et versée sur le film, résultant en un tas de poudre qui est fonction de la charge.

25

L'angle d'inclinaison α est alors calculé par $\tan \alpha = \text{Hauteur du tas} / \text{Rayon du tas}$.

Plus cet angle est faible, meilleure est la coulabilité de la poudre.

30

L'invention concerne encore plus particulièrement lesdites charges caractérisées en ce qu'elles ont une hydrophobie forte c'est-à-dire en ce qu'elles possèdent un indice de turbidité compris entre 0,9 et 1 et un indice de mousse compris entre 0,7 et 1, les deux indices étant déterminés par la méthode décrite ci-après, dite « méthode de mousse » ou « whizzing method », et en ce qu'elles ont une prise d'humidité faible c'est-à-dire une prise d'humidité inférieure ou égale à 0,42 mg/m² mesurée par la méthode décrite

ci-dessous et appelée méthode de prise d'humidité encore dénommée « moisture pick-up method ».

5 Pour mesurer l'hydrophobie de la charge selon l'invention, la méthode dite de mousse consiste à introduire 0,5 gramme de l'échantillon, dont on veut déterminer l'hydrophobie, dans un tube à essai secoué contenant 3 ml d'eau déminéralisée. Après 5 secondes d'agitation à 2 000 t/min., la turbidité, déterminée à l'aide d'un spectromètre UV et visible, est étalonnée entre 0 et 1. L'indice de turbidité égal à zéro correspond à un surnageant turbide, l'indice de turbidité égal à 1 correspond à de l'eau
10 claire sans aucun trouble.

Dans une seconde étape, il est ajouté à l'échantillon dilué, 0,5 ml d'acide chlorhydrique, de concentration égale à 18 % en poids, sous une agitation égale à 2 000 t/min. pendant 5 secondes.

15 Il se produit alors un dégagement de gaz carbonique dû à l'attaque acide. A une extrémité de l'échelle d'étalonnage, une forte attaque acide va alors créer un fort dégagement de gaz carbonique conduisant à une forte présence de mousse correspondant à un indice de mousse égal à 0 et à une hydrophobie nulle alors qu'à
20 l'autre extrémité de l'échelle d'étalonnage, un produit totalement hydrophobe ne crée aucun dégagement de gaz carbonique ni aucune mousse, l'indice de mousse est alors égal à 1.

La méthode décrite ci-dessous appelée méthode de prise d'humidité ou encore
25 dénommée « moisture pick-up method » est basée sur la mesure de l'accroissement du poids de l'échantillon pulvérulent à tester tout d'abord placé, pendant 5 heures, dans une atmosphère à un taux d'humidité relative égal à 10 % et à température ambiante, puis placé pendant 2 heures dans une atmosphère à un taux d'humidité relative égal à 90 %.

30 Connaissant la surface spécifique BET de l'échantillon testé, on détermine alors la quantité d'eau absorbée par unité de surface en g/m^2 .

L'invention concerne également toutes les applications de ces charges traitées dans

tout secteur de l'industrie, notamment les secteurs où un caractère hydrophobe de la charge est requis.

5 Les charges traitées selon l'invention peuvent être avantageusement incorporées dans des polyoléfines, seules ou en mélanges, lesdites polyoléfines pouvant être choisies, à titre non limitatif, parmi les suivantes: polyéthylène linéaire basse densité, polyéthylène basse densité, polyéthylène haute densité et polypropylène et leurs mélanges.

10 L'incorporation dans la polyoléfine ou le mélange approprié de polyoléfines est effectué dans des appareillages connus, et de manière connue de l'homme du métier.

15 De même, on pourra se référer au WO 98/29481, traitant de la même application générale, pour la fabrication du film respirable chargé, notamment son étirage uni- ou bi-axial.

20 En effet, l'invention concerne également un procédé de fabrication d'un film dit « respirable » en polyoléfine(s), comportant au moins une charge minérale du type mentionné ci-dessus, et caractérisé en ce que ladite charge a été traitée par le procédé également décrit ci-dessus.

25 Selon l'invention, on produit des mélanges-mâtres ou « compounds » qui contiennent de 20 à 80 % en poids de charge traitée par rapport au poids total, de préférence de 45 % à 60 % en poids et tout particulièrement environ 50 % en poids.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit film subit un étirage (ou « orientation ») uni- ou biaxial.

30 L'invention concerne encore les articles comportant au moins un tel film, notamment les produits absorbant l'eau ou des fluides aqueux comme les couches-culottes et produits analogues.

La fabrication de tels produits est bien connue de l'homme du métier, de même que les procédés d'étirage du film.

L'invention concerne également les films ainsi obtenus, à l'état non étiré ou étiré uni- ou bi-axialement.

5 L'invention concerne encore les mélanges maître ou « compounds » de polyoléfine(s) et de charge(s) traitées selon la présente invention, c'est-à-dire avant la mise sous forme de film.

10 L'invention concerne plus particulièrement lesdits mélanges maître ou « compounds » caractérisés en ce qu'ils ont un indice de fluidité en volume MVR (melt volume-flow rate) supérieur à $6 \text{ cm}^3/10 \text{ min.}$ (température 190°C , charge 5 kg, filière de diamètre égal à 2,095 mm) mesuré selon la norme ISO 1133 et une stabilité thermique élevée, c'est-à-dire une stabilité thermique exprimée, selon la méthode ci-dessous appelée méthode de la bande, par une longueur de bande non décolorée supérieure ou égale à 20 cm.

15

La méthode de détermination de la stabilité thermique consiste à mettre le compound sous forme de granule dans une extrudeuse pour extruder une barre. Ladite barre de compound est placée dans un four (Mathis Thermotester™ commercialisé par Werner Mathis AG) réglé à 220°C . Dès la mise en place de la barre dans le four, celle-ci est
20 déplacée vers l'extérieur du four à une vitesse de translation égale à $0,833 \text{ mm/min.}$ Puis on détermine la longueur de la barre où il n'y a pas de changement de couleur. Plus cette longueur est importante, plus le compound est stable thermiquement.

25

L'invention concerne enfin les films eux mêmes, contenant au moins une charge traitée selon l'invention.

30

L'invention concerne plus particulièrement lesdits films caractérisés en ce qu'ils sont des films respirables ayant un indice de moucheture, encore appelé indice de « mottling », inférieur à 10, mesuré selon la méthode décrite ci-après et appelée méthode « visionneuse de moucheture ».

Cet indice de moucheture est défini comme un nombre sans dimension qui mesure les irrégularités à la surface de la structure de l'échantillon. Une faible valeur de l'indice de moucheture indique une surface à structure très homogène.

Pour ce faire, on fixe, à l'aide d'un adhésif, un échantillon (de 20 cm de long, 15 cm de large et 20 micromètres d'épaisseur) du film à tester sur une feuille de papier noir de format DIN A4 d'indice de moucheture égal à 2,01.

5 Cet échantillon ainsi préparé est placé dans un scanner couleur (PowerLook™ III de UMAX™ Systems GmbH) pour l'acquisition des données image de la surface de l'échantillon. Il est à noter que l'échantillon doit être d'abord visualisé sur un écran pour sélectionner la région sans pli, afin de ne pas fausser les résultats par une

10

Les données d'image sont ensuite transmises dans un ordinateur équipé d'un système graphique SVGA et d'un analyseur d'image PapEye™ de ONLY Solutions GmbH pour donner la valeur de l'indice de moucheture encore dénommé indice de « mottling ».

15

L'invention concerne de plus tous les articles en polyoléfine contenant au moins une telle charge, même sous une forme autre qu'un film.

20

L'invention concerne également toutes les applications de ces films et articles, dans tout secteur de l'industrie, notamment les secteurs où un caractère hydrophobe de la charge ainsi qu'une bonne redispersabilité sont requis.

25

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, et des exemples non limitatifs ci-dessous.

EXEMPLE 1 :

Cet exemple concerne le procédé de traitement selon l'invention d'un marbre de diamètre moyen égal à 1,8 µm, de top cut inférieur à 8 µm et de surface spécifique BET égale à 4 m²/g pour les essais n° 1 à 7.

30

Pour ce faire, on mesure, pour les différents essais de l'exemple et selon les méthodes précitées,

- pour la charge minérale, la coulabilité, l'hydrophobie et la prise d'humidité ;
- pour le compound, le MVR et la stabilité thermique ;

- pour le film, l'indice de mottling.

Essai n° 1

Cet essai est un essai témoin mettant en œuvre le marbre non traité.

5

Cette charge non traitée a un angle d'inclinaison égal à 40°, un indice de turbidité égal à 0, un indice de mousse égal à 0, et une prise d'humidité égale à 0,95 mg/m².

10

Le mélange-maître ou compound contient 50 % en poids de la charge minérale, 49,7 % en poids d'un polyéthylène linéaire de faible densité de MVR égal à 15,4 cm³/10 min. mesuré selon la norme ISO 1133 et 0,3 % en poids d'un stabilisant thermique.

Le compound obtenu présente un MVR égal à 5,2 cm³/10 min. et une longueur représentative de la stabilité thermique égale à 10 cm.

15

Le film mettant en œuvre le compound obtenu est préparé sur une ligne de production « cast film ».

20

Le cylindre de l'extrudeuse a une température de l'ordre de 240°C à 250°C et l'unité d'étirage « stretching unit » a une température de 80°C.

La vitesse d'entrée du film sur le premier rouleau de l'unité d'étirage est de 20 m/min., et la vitesse de sortie du dernier rouleau de l'unité d'étirage est de 40 m/min.

25

L'indice de « mottling » du film obtenu est égal à 31,2.

Essai n° 2

30

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un marbre de diamètre moyen égal à 1,8 µm, de top cut inférieur à 8 µm et de surface spécifique BET égale à 4 m²/g, traité à l'aide de 1 % en poids de stéarine.

Cette charge traitée a un angle d'inclinaison égal à 45°, un indice de turbidité égal à 1, un indice de mousse égal à 0,8 et une prise d'humidité égale à 0,45 mg/m².

Le mélange-maître ou compound contient 50 % en poids de la charge minérale, 49,7 % en poids du même polymère que dans l'essai n° 1 et 0,3 % en poids du même stabilisant que dans l'essai n° 1, et présente un MVR égal à 9,3 cm³/10 min. et une longueur représentative de la stabilité thermique égale à 23 cm.

5

Le film mettant en œuvre le compound obtenu, préparé dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, présente un indice de « mottling » égal à 21,1.

10 Essai n° 3

Cet essai illustre un témoin et met en œuvre le marbre de diamètre moyen égal à 1,8 µm, de top cut inférieur à 8 µm et de surface spécifique BET égale à 4 m²/g, traité à l'aide de 500 ppm en poids d'un hexadécyltriméthoxysilane.

15 Cette charge traitée a un indice de turbidité égal à 0, un indice de mousse égal à 0 et une prise d'humidité égale à 0,88 mg/m².

20 Le mélange-maître ou compound contient 50 % en poids de la charge minérale, 49,7 % en poids du même polymère que dans l'essai n° 1 et 0,3 % en poids du même stabilisant que dans l'essai n° 1, et présente un MVR égal à 6,2 cm³/10 min. et une longueur représentative de la stabilité thermique égale à 6 cm.

25 Le film mettant en œuvre le compound obtenu, préparé dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, présente un indice de « mottling » égal à 33,3.

Essai n° 4

30 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre le marbre de diamètre moyen égal à 1,8 µm, de top cut inférieur à 8 µm et de surface spécifique BET égale à 4 m²/g, traité à l'aide de d'abord 1 % en poids de stéarine puis de 500 ppm du même silane que celui mis en œuvre dans l'essai précédent.

Cette charge traitée a un indice de turbidité égal à 1, un indice de mousse égal à 0,75 et une prise d'humidité égale à 0,43 mg/m².

Le mélange-maître ou compound contient 50 % en poids de la charge minérale, 49,7 % en poids du même polymère que dans l'essai n° 1 et 0,3 % en poids du même stabilisant que dans l'essai n° 1, et présente un MVR égal à 9,5 cm³/10 min. et une longueur représentative de la stabilité thermique égale à 23 cm.

5

Le film mettant en œuvre le compound obtenu, préparé dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, présente un indice de « mottling » égal à 21,0.

10 Essai n° 5

Cet essai illustre un témoin et met en œuvre le marbre de diamètre moyen égal à 1,8 µm, de top cut inférieur à 8 µm et de surface spécifique BET égale à 4 m²/g, traité à l'aide de 500 ppm en poids de polydiméthylsiloxane de viscosité cinématique égale à 1 000 cSt.

15

Cette charge traitée a un indice de turbidité égal à 0, un indice de mousse égal à 0 et une prise d'humidité égale à 0,80 mg/m².

20

Le mélange-maître ou compound contient 50 % en poids de la charge minérale, 49,7 % en poids du même polymère que dans l'essai n° 1 et 0,3 % en poids du même stabilisant que dans l'essai n° 1, et présente un MVR égal à 6,1 cm³/10 min. et une longueur représentative de la stabilité thermique égale à 6 cm.

25

Le film mettant en œuvre le compound obtenu, préparé dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, présente un indice de « mottling » égal à 29,7.

Essai n° 6

30

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le marbre de diamètre moyen égal à 1,8 µm, de top cut inférieur à 8 µm et de surface spécifique BET égale à 4 m²/g, traité d'abord à l'aide de 500 ppm de polydiméthylsiloxane de viscosité cinématique égale à 1 000 cSt puis à l'aide de 1 % de stéarine.

Cette charge traitée a un angle d'inclinaison égal à 36° donc un rapport R égal à 0,9,

un indice de turbidité égal à 1, un indice de mousse égal à 0,8 et une prise d'humidité égale à 0,39 mg/m².

5 Le mélange-maître ou compound contient 50 % en poids de la charge minérale, 49,7 % en poids du même polymère que dans l'essai n° 1 et 0,3 % en poids du même stabilisant que dans l'essai n° 1, et présente un MVR égal à 9,2 cm³/10 min. et une longueur représentative de la stabilité thermique égale à 23 cm.

10 Le film mettant en œuvre le compound obtenu, préparé dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, présente un indice de « mottling » égal à 7,6.

Essai n° 7

15 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le marbre de diamètre moyen égal à 1,8 µm, de top cut inférieur à 8 µm et de surface spécifique BET égal à 4 m²/g, traité à l'aide de 500 ppm de polydiméthylsiloxane de viscosité cinématique égale à 1 000 cSt, et à l'aide de 1 % de stéarine mis en œuvre simultanément.

20 Cette charge traitée a un angle d'inclinaison égal à 36° donc un rapport R égal à 0,9, un indice de turbidité égal à 1, un indice de mousse égal à 0,9 et une prise d'humidité égale à 0,42 mg/m².

25 Le mélange-maître ou compound contient 50 % en poids de la charge minérale, 49,7 % en poids du même polymère que dans l'essai n° 1 et 0,3 % en poids du même stabilisant que dans l'essai n° 1, et présente un MVR égale à 9,4 cm³/10 min. et une longueur représentative de la stabilité thermique égale à 20 cm.

30 Le film mettant en œuvre le compound obtenu, préparé dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, présente un indice de « mottling » égal à 7,8.

Essai n° 8

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un marbre de diamètre moyen égal à 2,5 µm, de top cut égal à 10 µm et de surface spécifique BET égale à 2,4 m²/g, traité

d'abord à l'aide de 300 ppm de polydiméthylsiloxane de viscosité cinématique égale à 1 000 cSt puis à l'aide de 0,6 % de stéarine.

5 Cette charge traitée a un angle d'inclinaison égal à 34° donc un rapport R égal à 0,85, un indice de turbidité égal à 0,9, un indice de mousse égal à 0,8 et une prise d'humidité égale à $0,42 \text{ mg/m}^2$.

10 Le mélange-maître ou compound contient 50 % en poids de la charge minérale, 49,7 % en poids du même polymère que dans l'essai n° 1 et 0,3 % en poids du même stabilisant que dans l'essai n° 1, et présente un MVR égal à $9,7 \text{ cm}^3/10 \text{ min.}$ et une longueur représentative de la stabilité thermique égale à 20 cm.

15 Le film mettant en œuvre le compound obtenu, préparé dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, présente un indice de « mottling » égal à 9,9.

Essai n° 9

20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un carbonate de calcium précipité de diamètre moyen égal à $1,4 \mu\text{m}$, de top cut égal à $7 \mu\text{m}$ et de surface spécifique BET égale à $5,3 \text{ m}^2/\text{g}$, traité d'abord à l'aide de 500 ppm de polydiméthylsiloxane de viscosité cinématique égale à 1 000 cSt puis à l'aide de 1,3 % de stéarine.

25 Cette charge traitée a un angle d'inclinaison égal à 36° donc un rapport R égal à 0,9, un indice de turbidité égal à 0,95, un indice de mousse égal à 0,9 et une prise d'humidité égale à $0,37 \text{ mg/m}^2$.

30 Le mélange-maître ou compound contient 50 % en poids de la charge minérale, 49,7 % en poids du même polymère que dans l'essai n° 1 et 0,3 % en poids du même stabilisant que dans l'essai n° 1, et présente un MVR égal à $9,1 \text{ cm}^3/10 \text{ min.}$ et une longueur représentative de la stabilité thermique égale à 22 cm.

Le film mettant en œuvre le compound obtenu, préparé dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, présente un indice de « mottling » égal à 9,1.

Essai n° 10

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un marbre de diamètre moyen égal à 1,8 μm , de top cut inférieur à 8 μm et de surface spécifique BET égale à 4 m^2/g , traité d'abord à l'aide de 500 ppm de polydiméthylsiloxane de viscosité cinématique égale à 1 000 cSt puis à l'aide de 1,2 % d'acide béhénique.

Cette charge traitée a un angle d'inclinaison égal à 36° donc un rapport R égal à 0,9, un indice de turbidité égal à 1, un indice de mousse égal à 0,9 et une prise d'humidité égale à 0,40 mg/m^2 .

Le mélange-maître ou compound contient 50 % en poids de la charge minérale, 49,7 % en poids du même polymère que dans l'essai n° 1 et 0,3 % en poids du même stabilisant que dans l'essai n° 1, et présente un MVR égal à 9,2 $\text{cm}^3/10 \text{ min.}$ et une longueur représentative de la stabilité thermique égale à 23 cm.

Le film mettant en œuvre le compound obtenu, préparé dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, présente un indice de « mottling » égal à 8,4.

On remarque que l'essai n° 3 avec un silane et sans acide stéarique produit un fort dégagement de méthanol (quantité supérieure à 1 500 ppm par volume), contrairement aux essais n° 6 à 10 selon l'invention.

Le même dégagement de méthanol est observé dans l'essai n° 4 où on combine l'acide stéarique et un silane.

La quantité de méthanol dégagé lors du traitement est mesurée au moyen d'un Tube Dräger TM 81 01 631 selon les instructions d'utilisation de la société Dräger Sicherheitstechnik GmbH, Lübeck, Allemagne, de novembre 1999 (5^{ème} édition).

Tous les résultats obtenus dans ces essais sont rassemblés dans le tableau 1 suivant.

TABLEAU 1

ESSAI n°		Témoïn	Art antérieur	Témoïn	Art antérieur	Témoïn	Invention	Invention	Invention	Invention	Invention
Procédé	Traitement	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		-	1 % de stéarine	0,05 % de silane	1 % de stéarine + 0,05 % de silane	0,05% de PDMS	0,05 % de PDMS + 1 % de stéarine	0,05 % de PDMS + 1 % de stéarine simultanément	0,03 % de PDMS + 0,6 % de stéarine	0,05 % de PDMS + 1,3 % de stéarine	0,05 % de PDMS + 1,2 % d'acide bénénique
Charge	"Whizzing method" : a) indice de turbidité b) indice de mousse Prise d'humidité mg/m ²	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	1,0	0,9	0,95	1,0
		0,0	0,8	0,0	0,75	0,0	0,8	0,9	0,8	0,9	0,9
		0,95	0,45	0,88	0,43	0,80	0,39	0,42	0,42	0,37	0,40
Compound	MVR (en cm ³ /10 min.)	5,2	9,3	6,2	9,5	6,1	9,2	9,4	9,7	9,1	9,2
		10	23	6	23	6	23	20	20	22	23
Film	Stabilité thermique (en cm)	31,2	21,1	33,3	21,0	29,7	7,6	7,8	9,9	9,1	8,4

PDMS : polydiméthyl siloxane

La lecture du tableau 1 met en évidence que seul les essais selon l'invention conduisent à la fois à des films ayant un indice de moucheture encore dit de « mottling » inférieur à 10 ainsi qu'à des charges ayant une hydrophobie forte c'est-à-dire un indice de turbidité compris entre 0,9 et 1 et un indice de mousse compris entre 0,7 et 1 et ayant une prise d'humidité faible c'est-à-dire une prise d'humidité inférieure à 0,45 mg/m² mesurée par la méthode décrite ci-dessus ainsi qu'également à des mélanges-maîtres ayant un indice de fluidité en volume (MVR) supérieur à 9 cm³/10 min. (température 190°C, charge 5 kg, filière de diamètre égal à 2,095 mm) mesuré selon la norme ISO 1133 et une stabilité thermique élevée, c'est-à-dire une stabilité thermique exprimée, selon la méthode ci-dessus, par une longueur de bande non décolorée supérieure ou égale à 20 cm.

L'invention couvre également tous les modes de réalisation et toutes les applications qui seront directement accessibles à l'homme de métier à la lecture de la présente demande, de ses connaissances propres, et éventuellement d'essais simples de routine.

REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé pour traiter les charges minérales afin de leur conférer un caractère hydrophobe les rendant aptes à être incorporées dans des polymères au moyen desquels on produit les films dits « respirables », notamment des films de polyoléfine(s), caractérisé en ce que l'on effectue un traitement de surface de la charge, en deux étapes, la première étape (prétraitement) comprenant un traitement par au
- 10 moins un polydialkylsiloxane et la seconde étape comprenant un traitement par au moins un acide gras comportant plus de 10 atomes de carbone, les deux étapes pouvant être conduites simultanément.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on pourra effectuer les deux ajouts simultanément, mais en prenant garde de s'assurer que l'acide gras ne vienne jamais en contact en premier avec la charge.
3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce qu'on pourra ajouter le polydialkylsiloxane en premier lieu puis l'acide gras immédiatement ensuite.
- 20 4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on opère en deux étapes distinctes, c'est-à-dire l'ajout de polydialkylsiloxane puis l'ajout d'acide gras.
- 25 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'on traite des charges telles que le marbre et la calcite ou leur mélange.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'on traite des charges telles que carbonate de calcium précipité, talc, kaolin, hydroxyde de magnésium, argile, silice, alumine, sulfate de baryum, mica, oxyde de calcium, oxyde
- 30 d'aluminium et leurs mélanges.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que l'on utilise un polydialkylsiloxane de formule $(R)_3-Si-O-[(R)_2-Si-O-]_n-Si-(R)_3$ dont le groupement alkyl R est en C1 - C4.

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le groupement alkyl R est le radical méthyle.

5 9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que le polydiméthylsiloxane a une viscosité cinématique comprise entre 50 et 100 000 centiStockes, de préférence entre 300 et 5 000, et plus préférentiellement autour de 1 000.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que, comme acide gras, on pourra utiliser tout acide gras ayant plus de 10 atomes de carbone, et de manière tout à fait préférée l'acide stéarique, l'acide palmitique, l'acide béhénique ou leurs mélanges.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que la mise en oeuvre du procédé est effectuée comme suit :

- 15 - on utilise un mélangeur à haute vitesse, dans lequel on place la charge broyée,
- on ajoute le polydialkylsiloxane à une température de l'ordre de 100°C, durant 5 minutes, et au terme de ces 5 minutes,
- 20 - on ajoute l'acide gras.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que l'on utilise du marbre ou de la calcite ou leur mélange comme charge, du polydiméthylsiloxane comme polydialkylsiloxane, et de la stéarine comme acide gras ayant plus de 10 atomes de carbone.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que l'on utilise de 100 à 2 000 ppm de polydialkylsiloxane en poids de charge sèche, de préférence de 200 à 1 000, et de manière tout à fait préférée autour de 500.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 caractérisé en ce que l'on utilise de 0,6 % à 1,4 % d'acide gras en poids de charge sèche, et de préférence de 0,8 % à 1,2 %.

15. Charges minérales caractérisées en ce qu'elles ont été traitées par un procédé

selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

16. Charges minérales selon la revendication 15 caractérisée en ce qu'elles sont choisies parmi le marbre, la calcite, le carbonate de calcium précipité, le talc, le kaolin, l'hydroxyde de magnésium, les argiles, la silice, l'alumine, le sulfate de baryum, le mica, l'oxyde ou hydroxyde de calcium, l'oxyde d'aluminium ou leurs mélanges et
5 préférentiellement choisies parmi le marbre, la calcite ou leur mélange.

17. Charges minérales selon la revendication 16, caractérisées en ce qu'elles présentent une coulabilité forte, c'est-à-dire en ce qu'elles présentent un rapport d'angle d'inclinaison R déterminé selon la méthode dite « méthode du tas » inférieur ou égal à 0,98, et en ce qu'elles présentent une surface spécifique comprise entre 2 et 6 m²/g et une coupe supérieure (« top cut ») en granulométrie inférieure à 10 micromètres, et
10 préférentiellement inférieure à 8 micromètres.

18. Charges minérales selon la revendication 16, caractérisées en ce qu'elles ont une hydrophobie forte c'est-à-dire en ce qu'elles possèdent un indice de turbidité compris entre 0,9 et 1 et un indice de mousse compris entre 0,7 et 1, les deux indices étant déterminés par la méthode dite « méthode de mousse » ou « whizzing method », et en
15 ce qu'elles ont une prise d'humidité faible c'est-à-dire une prise d'humidité inférieure ou égale à 0,42 mg/m² mesurée par la méthode appelée méthode de prise d'humidité encore dénommée « moisture pick-up method ».

19. Applications des charges traitées selon la revendication 18 dans tout secteur de l'industrie, notamment les secteurs où un caractère hydrophobe de la charge est requis.
20

20. Applications des charges traitées selon la revendication 18 dans la fabrication des films dits respirables.

21. Procédé de fabrication d'un film dit « respirable » en polyoléfine(s), comportant au moins une charge minérale du type mentionné ci-dessus, caractérisé en ce que ladite charge est selon la revendication 18.
30

22. Procédé selon la revendication 21 caractérisé en ce que la matrice polymère est

choisie parmi les polyoléfines, seules ou en mélanges, lesdites polyoléfines pouvant être choisies parmi les suivantes : polyéthylène linéaire basse densité, polyéthylène basse densité, polyéthylène haute densité et polypropylène.

5 23. Procédé selon la revendication 21 ou 22 caractérisé en ce qu'on produit un mélange-maître ou « compound » qui contient de 20 % à 80 % en poids de charge traitée par rapport au poids total, de préférence de 45 % à 60 % en poids, et tout particulièrement environ 50 % en poids.

10 24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 23, que ledit polymère est mis sous forme d'un film et en ce que ledit film subit un étirage (ou « orientation ») uni- ou biaxial.

15 25. Films caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 24, à l'état non étiré ou étiré uni- ou bi-axialement.

20 26. Films selon la revendications 25 caractérisé en ce qu'ils ont un indice de moucheture encore appelé indice de « mottling » inférieur à 10 mesuré selon la méthode appelée méthode « visionneuse de moucheture ».

27. Articles caractérisés en ce qu'ils comportent au moins un film selon la revendication 26, notamment les produits absorbant l'eau ou des fluides aqueux comme les couches-culottes et produits analogues.

25 28. Mélanges maître ou « compounds » de polyoléfine(s) et de charge(s) caractérisés en ce qu'ils ont été obtenus dans le cadre de la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

30 29. Mélanges-maîtres ou « compounds » de polyoléfine(s) et de charge(s) selon la revendication 28 caractérisés en ce qu'ils ont un indice de fluidité en volume MVR (melt volume-flow rate) supérieur à 9 cm³/10 min. (température 190°C, charge 5 kg, filière de diamètre égal à 2,095 mm) mesuré selon la norme ISO 1133 et une stabilité thermique élevée, c'est-à-dire une stabilité thermique exprimée, selon la méthode appelée méthode de la bande, par une longueur de bande non décolorée supérieure ou

égale à 20 cm.

30. Applications des mélanges-maîtres selon la revendication 28 ou 29 dans la fabrication des films dits respirables.

5

31. Procédé de fabrication d'un film dit « respirable » en polyoléfine(s), selon l'une quelconque des revendications 21 à 24, caractérisé en ce que la charge est selon la revendication 18 et le mélange-maître selon la revendication 29.

10 32. Articles en polyoléfine contenant au moins une charge selon l'une des revendications 17 ou 18, même sous une forme autre qu'un film.

15 33. Applications des films selon l'une des revendications 25 ou 26 et des articles selon la revendication 32, dans tout secteur de l'industrie, notamment les secteurs où un caractère hydrophobe de la charge est requis.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K9/04 C08K9/06 C09C3/08 C09C3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 26240 A (MARTINSWERK GMBH ;METZEMACHER HEINZ DIETER (DE); SEELING RAINER (D) 29 August 1996 (1996-08-29) page 11 claims 1-7	1-33
X	WO 98 46673 A (GABARIK MILAN ;DUSLO A S SALA (SK); KRAJCI PAVEL (SK); SKUBLA PAVO) 22 October 1998 (1998-10-22) page 13, paragraphs 2,4 claims 23,32-34	1-33
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 June 2002

Date of mailing of the international search report

28/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/IB 02/00900

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199533 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1995-252412 XP002201222 & JP 07 157654 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD), 20 June 1995 (1995-06-20) abstract</p> <p>-----</p>	1-33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB 02/00900

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9626240	A	29-08-1996	AT 184301 T	15-09-1999
			AU 4940996 A	11-09-1996
			CA 2209894 A1	29-08-1996
			CN 1175967 A	11-03-1998
			CZ 9702632 A3	17-12-1997
			DE 59603002 D1	14-10-1999
			DK 811035 T3	20-12-1999
			WO 9626240 A1	29-08-1996
			EP 0811035 A1	10-12-1997
			ES 2137673 T3	16-12-1999
			FI 973435 A	21-08-1997
			GR 3031978 T3	31-03-2000
			HU 9801875 A2	30-11-1998
			JP 11501686 T	09-02-1999
			NO 973860 A	22-08-1997
			PL 322009 A1	05-01-1998
			SK 112097 A3	14-01-1998
			US 5827906 A	27-10-1998
<hr/>				
WO 9846673	A	22-10-1998	WO 9846673 A1	22-10-1998
			AU 2420397 A	11-11-1998
			EP 0983316 A1	08-03-2000
			SK 156399 A3	12-06-2000
<hr/>				
JP 7157654	A	20-06-1995	NONE	
<hr/>				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Inde Internationale No
PCT/IB 02/00900A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08K9/04 C08K9/06 C09C3/08 C09C3/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08K C09C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 26240 A (MARTINSWERK GMBH ;METZEMACHER HEINZ DIETER (DE); SEELING RAINER (D) 29 août 1996 (1996-08-29) page 11 revendications 1-7 ---	1-33
X	WO 98 46673 A (GABARIK MILAN ;DUSLO A S SALA (SK); KRAJCI PAVEL (SK); SKUBLA PAVO) 22 octobre 1998 (1998-10-22) page 13, alinéas 2,4 revendications 23,32-34 --- -/--	1-33



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 juin 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/06/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Siemens, T

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
A	<div>DATABASE WPI Section Ch, Week 199533 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1995-252412 XP002201222 & JP 07 157654 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD), 20 juin 1995 (1995-06-20) abrégé -----</div>	1-33

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Requête internationale No

PCT/IB 02/00900

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9626240	A	29-08-1996	AT 184301 T	15-09-1999
			AU 4940996 A	11-09-1996
			CA 2209894 A1	29-08-1996
			CN 1175967 A	11-03-1998
			CZ 9702632 A3	17-12-1997
			DE 59603002 D1	14-10-1999
			DK 811035 T3	20-12-1999
			WO 9626240 A1	29-08-1996
			EP 0811035 A1	10-12-1997
			ES 2137673 T3	16-12-1999
			FI 973435 A	21-08-1997
			GR 3031978 T3	31-03-2000
			HU 9801875 A2	30-11-1998
			JP 11501686 T	09-02-1999
			NO 973860 A	22-08-1997
			PL 322009 A1	05-01-1998
			SK 112097 A3	14-01-1998
			US 5827906 A	27-10-1998
WO 9846673	A	22-10-1998	WO 9846673 A1	22-10-1998
			AU 2420397 A	11-11-1998
			EP 0983316 A1	08-03-2000
			SK 156399 A3	12-06-2000
JP 7157654	A	20-06-1995	AUCUN	

THIS PAGE BLANK (USPTO)